

PARTIAL TRANSLATION OF JPN. PAT. APPLN. KOKAI PUBLICATION  
No. 2003-45666 (Reference 1)

Application No. : 2001-293560  
Date of Filing : September 26, 2001  
Applicant : HONDA MOTOR CO., LTD.  
Date of KOKAI Publication : February 14, 2003  
Request for Examination : Not Filed.

---

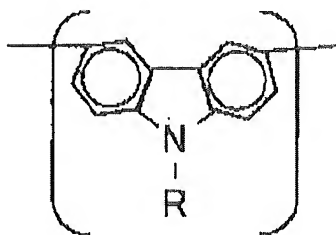
## TITLE OF THE INVENTION

## ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## CLAIMS

1. An organic electroluminescence element formed between an anode layer and a cathode layer and having a hole transporting layer and a light-emitting layer, wherein the hole transporting layer is composed of a polymer having a repeating unit represented by the formula [Formula 1]:

[Formula 1]



wherein R represents any of hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group, and a heterocyclic group.

2. The organic electroluminescence element according to claim 1, wherein the polymer consists of a copolymer having a repeating unit represented by [Formula 1].

3. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of an alkyl group having 10 or less of carbon atoms.

4. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of an alkoxyl group having 10 or less of carbon atoms.

5. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein

R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of a substituent having an aryl group.

6. The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 5, wherein the substituent represented as R in [Formula 1] or the molecular weight of the polymer is selected so that a luminescent substance forming the light-emitting layer is soluble in a solvent in which the polymer is insoluble.

7. The organic electroluminescence element according to claim 6, wherein the solvent consists of any of n-pentane, hexane, heptane, n-octane, n-nonane, n-decane, 1-decene, methylcyclohexane, cyclohexane, 1-chloropropane, tetrachloromethane, ethylbenzene, and m-xylene whose solubility parameter at room temperature ranges from  $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  to  $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  so that the solubility parameter of the polymer at room temperature ranges from  $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  to  $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

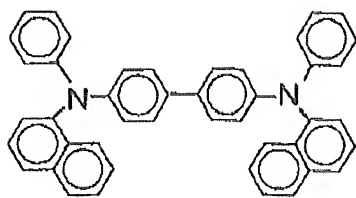
8. The organic electroluminescence element according to claim 6, wherein the solvent consists of any of  $\alpha$ -bromonaphthalene, nitroethane, acetonitrile, and nitromethane whose solubility parameter at room temperature ranges from  $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  to  $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  so that the solubility parameter of the polymer at room temperature ranges from  $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  to  $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

9. The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 8, wherein the light-emitting layer has a dopant which emits phosphorescence.

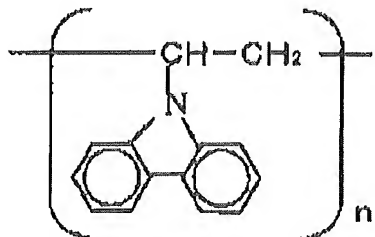
=====

[0026] The hole transporting layer 20 is a layer that transports a hole to be injected from an anode layer 10, and is an organic layer containing a hole transporting organic substance. Preferable examples of the hole transporting layer organic substance include polymers such as NPD shown in [Formula 3]; PVK shown in [Formula 4]; and

\*[Formula 3]

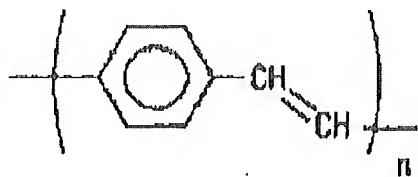


\*[Formula 4]



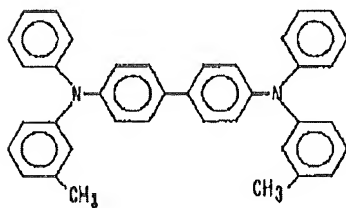
[0027]

[Formula 5]



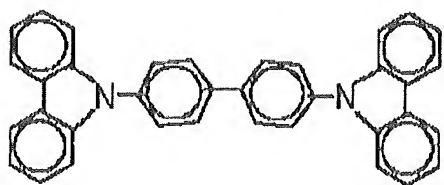
[0028] poly(para-phenylenevinylene) shown in [Formula 5]. Alternatively, examples thereof include TPD shown in [Formula 2];

\*[Formula 2]



[0029]

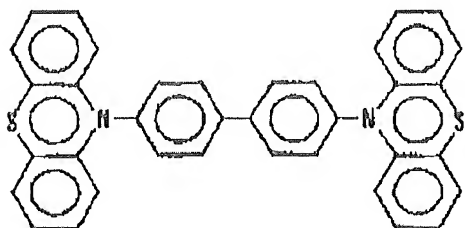
[Formula 6]



[0030] carbazole biphenyl (hereinafter referred to as CBP) shown in [Formula 6];

[0031]

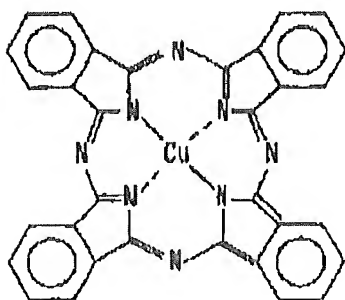
[Formula 7]



[0032] 4,4'-bis(10-phenothiazinyl)biphenyl shown in [Formula 7];

[0033]

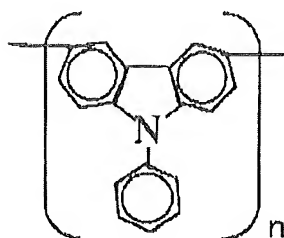
[Formula 8]



[0034] copper-phthalocyanine shown in [Formula 8]; the following [Formula 9] having a repeating unit in which R in the formula [Formula 1] is a phenyl group; and a polycarbazole compound shown in [Formula 10].

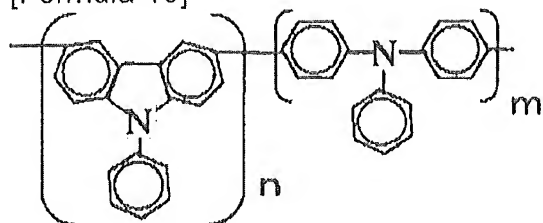
[0035]

[Formula 9]



[0036]

[Formula 10]

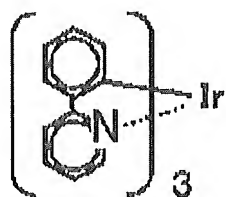
[0037] wherein m and n represent a positive integer having a relation of  $m=2n$ .

=====

[0048] On the other hand, a dopant 41 of the light-emitting layer 40 is a substance which emits phosphorescence with an excitation energy of the host agent 42 used as an exciton.

[0049]

[Formula 15]

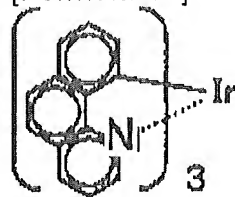


[0050] Examples thereof include tri(2-phenylpyridine)iridium complex shown in

[Formula 15] (hereinafter referred to as Ir(ppy)<sub>3</sub>);

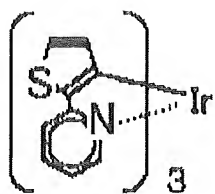
[0051]

[Formula 16]



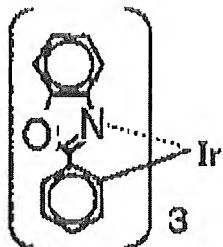
[0052]

[Formula 17]



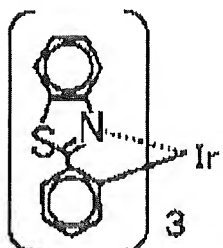
[0053]

[Formula 18]



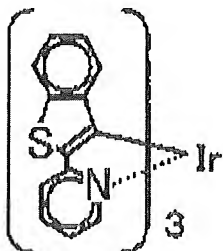
[0054]

[Formula 19]



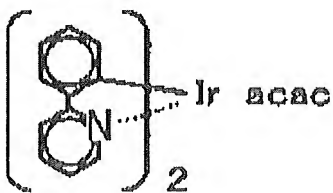
[0055]

[Formula 20]



[0056]

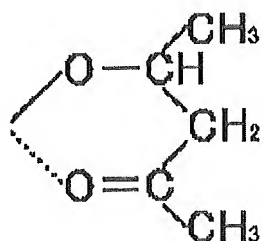
[Formula 21]



[0057] wherein acac represents

[0058]

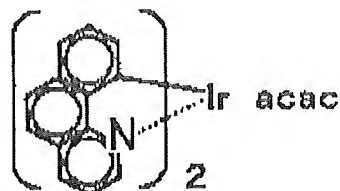
[Formula 22]



[0059] a functional group represented by [Formula 22], and the same is applied to the following chemical formulae shown in [Formula 23] to [Formula 27].

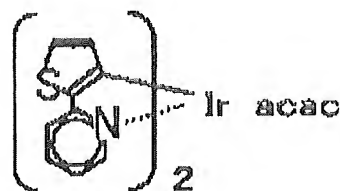
[0060]

[Formula 23]



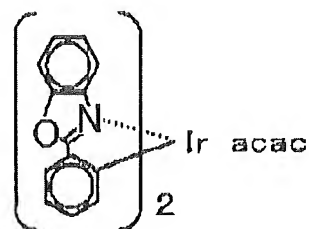
[0061]

[Formula 24]



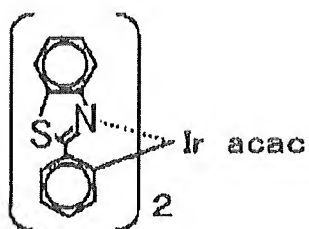
[0062]

[Formula 25]



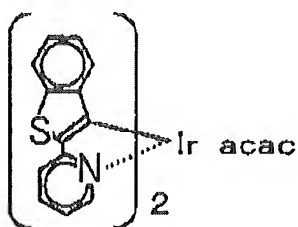
[0063]

[Formula 26]



[0064]

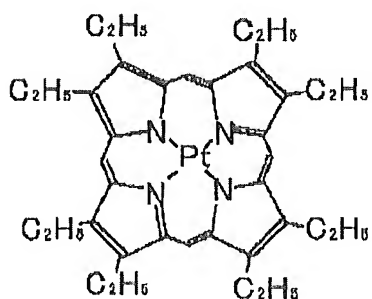
[Formula 27]



[0065] Iridium complex compounds represented by [Formula 16] to [Formula 21] or [Formula 23] to [Formula 27];

[0066]

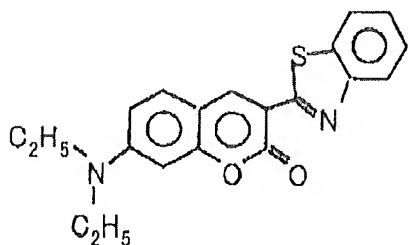
[Formula 28]



[0067] 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II) shown in [Formula 28] (hereinafter referred to as PtOEP);

[0068]

[Formula 29]

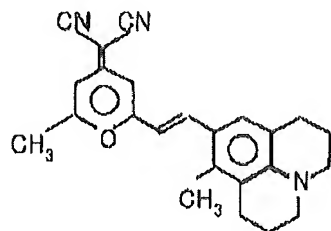


[0069] 3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylamino coumarin shown in [Formula 29] (hereinafter

referred to as coumarin 6); and

[0070]

[Formula 30]



[0071] (2-methyl-6-(2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo(ij)quinolizine-9-yl)ethynyl)-4H-pyran-4-ylidene)propane-dinitrile (hereinafter referred to as DCM2) shown in [Formula 30].

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045666

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl. H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-293560

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.2001

(72)Inventor : TSUGE HODAKA

KOMATSUZAKI AKIHIRO

(30)Priority

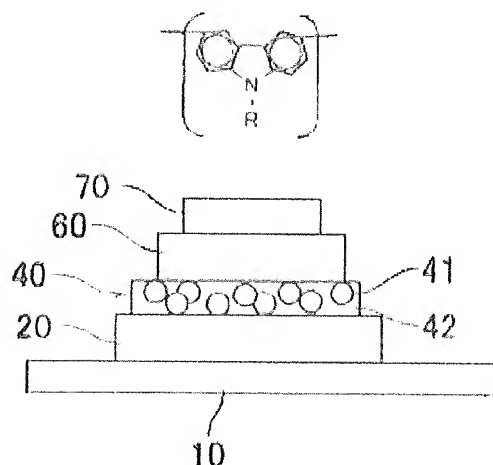
Priority number : 2001154073 Priority date : 23.05.2001 Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of being driven at low voltages and enhancing emission efficiency.

SOLUTION: In the organic electroluminescent element formed between an anode layer 10 and a cathode layer 70 and having a hole transport layer 20 and a light-emitting layer 40, the hole transport layer 20 is composed of a polymer having repeating units represented by the general formula [I] wherein R represents either of hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group, or a heterocyclic group.



# 対応なし、英抄

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-45666  
(P2003-45666A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003. 2. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
			B
33/10		33/10	
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-293560 (P2001-293560)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年9月26日 (2001. 9. 26)	(72) 発明者	柘植 穂高 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン ダエンジニアリング株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-154073 (P2001-154073)	(72) 発明者	小松崎 明広 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン ダエンジニアリング株式会社内
(32) 優先日	平成13年5月23日 (2001. 5. 23)	(74) 代理人	100060025 弁理士 北村 欣一 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

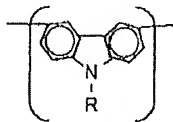
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で駆動でき、発光効率を向上し得る有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

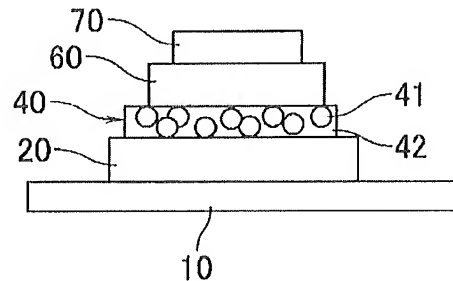
【解決手段】 陽極層10及び陰極層70の両電極層間に形成され、正孔輸送層20と発光層40とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層20を、

【化1】



(一般式【化1】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。)

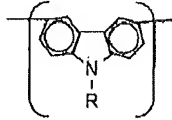
一般式【化1】で表される繰り返し単位を有する重合体で構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極層及び陰極層の両電極層間に形成され、正孔輸送層と発光層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層が

【化1】



(一般式【化1】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。)

一般式【化1】で表される繰り返し単位を有する重合体で構成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】前記重合体は、前記【化1】で表される繰り返し単位を有する共重合体から成ることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記【化1】で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルキル基から成ることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記【化1】で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルコキシル基から成ることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記【化1】で表される繰り返し単位中のRは、アリール基を有する置換基から成ることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】前記発光層を構成する発光性物質が前記重合体を不溶とする溶媒に可溶であるように、前記【化1】中にRとして表される置換基、または、前記重合体の分子量が選ばれることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、 $8.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下とするために、前記溶媒は、室温における溶解度パラメータが $7.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $8.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の範囲に属する、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、1-デセン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、1-クロロプロパン、テトラクロロメタン、エチルベンゼンまたはm-キシレンのいずれかから成ることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、 $8.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下とするために、前記溶媒は、

室温における溶解度パラメータが $10.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ より大きく $13.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の範囲に属する、 $\alpha$ -プロモナフタリン、ニトロエタン、アセトニトリルまたはニトロメタンのいずれかから成ることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】前記発光層は燐光を放射するドーブ剤を有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

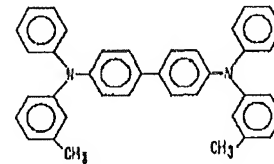
【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度での発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、発光効率を向上させることを目的とした多層積層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子として、陽極層及び陰極層の両電極層間に形成され、正孔輸送層と発光層とを有するものが知られている。このものにおいて、正孔輸送層を構成する正孔輸送性物質として、

【0003】

【化2】



【0004】【化2】に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下TPDともいう。)など正孔輸送性低分子を用いるのが一般的である。

【0005】また、上記従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光方法として、励起三重項状態からの発光、即ち、燐光を用いると、発光の量子効率を向上させることができる。励起一重項状態による発光、即ち、蛍光のみを利用して発光させる場合の内部量子効率の理論的限界が25%であるのに対し、燐光による発光は、三重項状態の励起エネルギーが発光に寄与するため内部量子効率の理論的限界を100%と考えてよい。このため、駆動電圧に対する発光輝度で定義される発光効率の向上が期待できる。

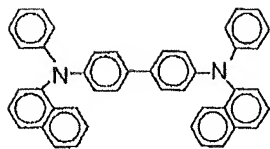
【0006】

【発明が解決しようとする課題】この時、燐光による発光の場合には、

【0007】

【化3】

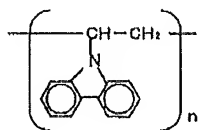
3



【0008】[化3]に示すN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下NPDとも言う。)などの正孔輸送性低分子、または、

【0009】

[化4]



【0010】[化4]に示すポリ(N-ビニルカルバゾール)(以下PVKともいう。)などの正孔輸送性高分子など、正孔移動度に相関する電気抵抗値が相対的に高い正孔輸送性物質を用いている。

【0011】したがって、上記NPDやPVKを正孔輸送性物質として用いた、燐光により発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動させる場合には比較的高い印加電圧が必要となり、これが所期の発光効率の向上を阻害する要因となる。

【0012】本発明は、上記問題点に鑑み、低電圧での駆動により高輝度で発光し得る、即ち、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、陽極層及び陰極層の両電極層間に形成され、正孔輸送層と発光層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層を[化1]で表される繰り返し単位を有する重合体で構成している。このような重合体は、カルバゾール基を主鎖に持つ導電性高分子であるため高い正孔移動度を有する。このため、正孔輸送層から発光層へ正孔が確実に移動できる。

【0014】この場合、前記重合体は、前記[化1]で表される繰り返し単位を有する共重合体から成ることも可能である。

【0015】さらに、これらの場合、前記[化1]で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルキル基から成ることが望ましい。

【0016】また、前記[化1]で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルコキシ基から成ることが望ましい。

【0017】また、前記[化1]で表される繰り返し単位中のRは、アリール基を有する置換基から成ることが望ましい。

4

【0018】また、前記[化1]中にRとして表される置換基、または、前記重合体の分子量を選んで、前記発光層を構成する発光性物質が前記重合体を不溶とする溶媒に可溶であるようにすれば、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子を湿式法で形成できる。

【0019】この場合、湿式法で用いる溶媒の選択の便宜上、前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、 $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下とするために、前記重合体を不溶とする溶媒として、室温における溶解度パラメータが $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の範囲に属する、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、1-デセン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、1-クロロプロパン、テトラクロロメタン、エチルベンゼンまたはm-キシレンなどを用いることができる。

【0020】同様に、前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、 $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下とするために、前記重合体を不溶とする溶媒として、室温における溶解度パラメータが $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ より大きく $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の範囲に属する、αブロモナフタリン、ニトロエタン、アセトニトリルまたはニトロメタンなどを用いることができる。

【0021】さらに、これらの場合、前記発光層は燐光を放射するドーパ剤を有するのが望ましい。このようにすれば、燐光により発光し得る有機エレクトロルミネッセンス素子の形成が可能になる。

【0022】

【発明の実施の形態】図1は、発光効率の向上を目的として多層に積層された素子構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造を示す。有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図外の基板上に形成された陽極層10に、正孔輸送層20、電子ブロック層30、発光層40、正孔ブロック層50及び電子輸送層60の各薄膜層が、陽極層10と陰極層70との両電極層間で順次積層されて成る多層積層構造であり、発光層40は、発光層ドーパ剤41と発光層ホスト剤42とを有して構成されている。

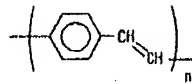
【0023】図1で示される素子構造において、陽極層10は、例えばガラス基板のような透明絶縁性支持体に形成された透明な導電性物質が用いられ、その材料としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。

【0024】また、陰極層70が透明な材料で形成されている場合には、陽極層10は不透明な材料で形成されても良い。

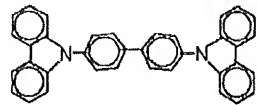
5

【0025】また、図1で示される素子構造において、陰極層70には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、硼素、アルミニウム、銅、銀、金などの単体または合金が使用できる。さらに、これらを積層して使用することもできる。また、テトラヒドロアルミン酸塩により湿式で形成することもできる。この場合、陰極層70に用いられるテトラヒドロアルミン酸塩としては、特に、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウムを挙げることができる。この中で、水素化アルミニウムリチウムが、特に電子輸送層への電子注入性に優れている。

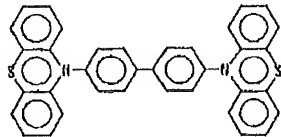
【0026】また、正孔輸送層20は、陽極層10から注入される正孔を輸送するための層であり、正孔輸送性有機物を含む有機層である。正孔輸送性有機物の例として、【化3】に示すNPD、【化4】に示すPVK、【0027】  
【化5】



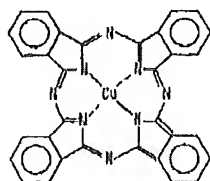
【0028】【化5】に示すポリ(バラ-フェニレンビニレン)、などの高分子からなることが好ましい。あるいは、【化2】に示すTPD、  
【0029】  
【化6】



【0030】【化6】に示すカルbazoolビフェニル(以下、CBPとも言う。)、  
【0031】  
【化7】

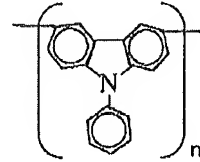


【0032】【化7】に示す4,4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル、  
【0033】  
【化8】

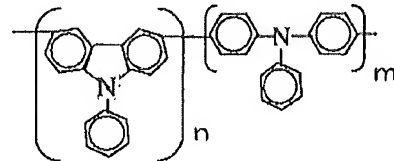


6

【0034】【化8】に示すカップーフタロシアニン、一般式【化1】中のRをフェニル基とした繰り返し単位を有する下記【化9】、【化10】で示すポリカルbazool化合物、  
【0035】  
【化9】



【0036】  
【化10】

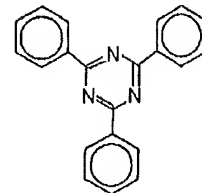


20

【0037】(【化10】中、m及びnは、m=2nなる関係を有する自然数を示す。)等が挙げられる。

【0038】また、電子ブロック層30は、陰極層70から発光層40へ注入された電子がそのまま陽極層10へ通過してしまうことを防ぐため電子をブロックするための層であり、電子ブロック性物質で構成される。電子ブロック性物質としては、例えば、【化2】乃至【化7】で示される化合物や、  
【0039】  
【化11】

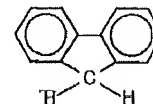
30



【0040】【化11】に示す2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアゾール、  
【0041】

40

【化12】



【0042】【化12】に示すフローレン、などを挙げることができる。

【0043】また、発光層40はドーブ剤41とホスト剤42とを有し、これらドーブ剤41とホスト剤42とを均一に分散させるため、バインダ高分子を添加することも可能である。ホスト剤42は、陽極層10及び陰極

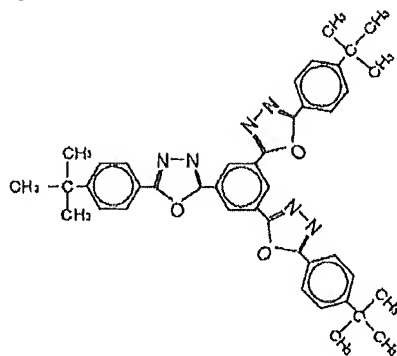
50

7

層70からそれぞれ注入された正孔と電子とが発光層40において再結合する際に賦活されて励起子として作用する物質であり、【化6】に示すCBP、

【0044】

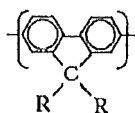
【化13】



【0045】【化13】に示す1, 3, 5-トリ(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)フェニル(以下OXD-1ともいう。)

【0046】

【化14】



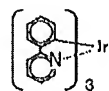
【0047】(一般式【化14】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。)

一般式【化14】を繰り返し単位として有するポリフルオレン化合物、などが挙げられる。

【0048】一方、発光層40のドーパ剤41は、励起子たるホスト剤42の励起エネルギーにより燐光を放射する物質であり、

【0049】

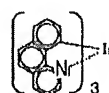
【化15】



【0050】【化15】に示すトリ(2フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下Ir(ppy)<sub>3</sub>とも言う。)、

【0051】

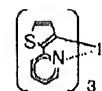
【化16】



【0052】

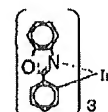
【化17】

8



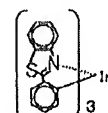
【0053】

【化18】



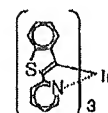
10 【0054】

【化19】



【0055】

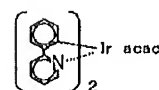
【化20】



20

【0056】

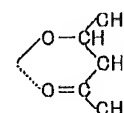
【化21】



【0057】(化学式【化21】中、acacは、

【0058】

【化22】

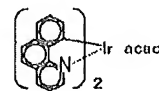


30

【0059】【化22】で示される官能基を示す。下記【化23】乃至【化27】に示す化学式において同じ。)

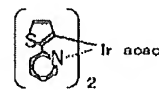
【0060】

【化23】



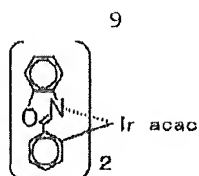
【0061】

【化24】



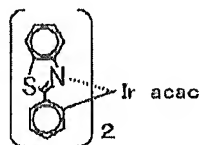
【0062】

【化25】



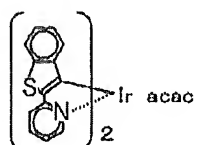
【0063】

【化26】



【0064】

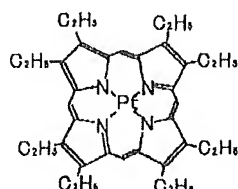
【化27】



【0065】【化16】乃至【化21】、【化23】乃至【化27】で示されるイリジウム錯体化合物、

【0066】

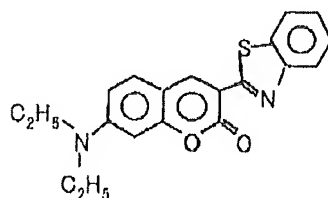
【化28】



【0067】【化28】に示す2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-白金(II)ポルフィン(以下PtOEPとも言う。)、

【0068】

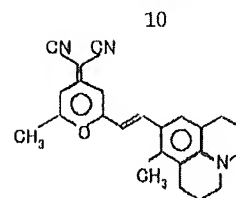
【化29】



【0069】【化29】に示す3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(以下、クマリン6とも言う。)、

【0070】

【化30】



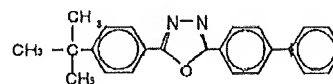
【0071】【化30】に示す(2-メチル-6-(2-(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ(ij)キノリジン-9-イル)エチニル)-4H-ピラン-4-イリデン)プロパンジニトリル(以下DCM2とも言う。)、などを挙げることができる。

【0072】また、発光層40に添加可能なバインダ高分子の例として、ポリスチレン、ポリビニルピフェニル、ポリビニルフェナントレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルペリレン、ポリ(エチレン-こ-ビニルアセテート)、ポリブタジエンのcisとtrans、ポリ(2-ビニルナフタレン)、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(2-ビニルピリジン-こ-ースチレン)、ポリアセナフチレン、ポリ(アクリロニトリル-こ-ブタジエン)、ポリ(ベンジルメタクリレート)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(スチレン-こ-アクリロニトリル)、ポリ(4-ビニルピフェニル)、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0073】また、正孔ブロック層50は、陽極層10から発光層40へ注入された正孔がそのまま陰極層70へ通過してしまうことを防ぐため正孔をブロックするための層であり、正孔ブロック性物質で構成される。正孔ブロック性物質としては、例えば、【化13】に示すOXD-1、

【0074】

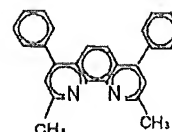
【化31】



【0075】【化31】に示す2-(4-ビフェニル)-5-(4-terle-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、(以下PBDともいう。)、

【0076】

【化32】

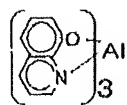


【0077】【化32】に示すバソキュプロイン(以下BCPともいう。)、

50 【0078】

11

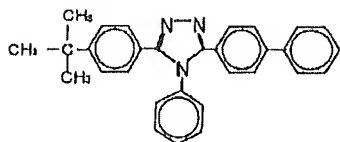
【化33】



【0079】【化33】に示すトリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（以下A1a3ともいう。）、

【0080】

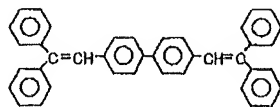
【化34】



【0081】【化34】に示す3-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール（以下、TAZともいう。）、

【0082】

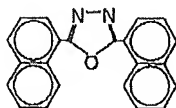
【化35】



【0083】【化35】に示す4,4'-ビス（1,1-ジフェニルエチニル）ビフェニル（以下にDPVBiともいう。）、

【0084】

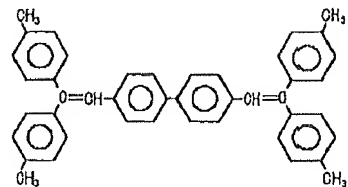
【化36】



【0085】【化36】に示す2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール（以下にBNDともいう。）、

【0086】

【化37】

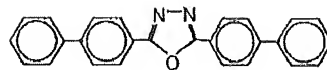


【0087】【化37】に示される4,4'-ビス（1,1-ビス（4-メチルフェニル）エチニル）ビフェニル（以下DTVBiとも言う。）、

【0088】

【化38】

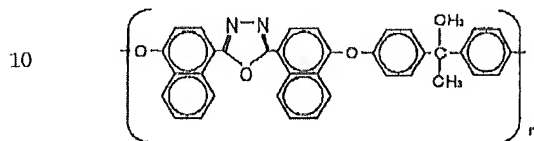
12



【0089】【化38】に示される2,5-ビス（4-ビフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（以下BBDともいう。）、

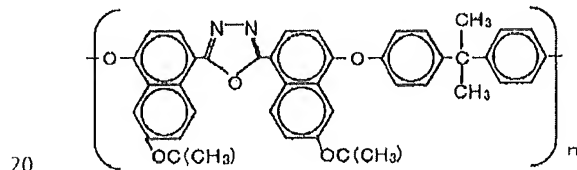
【0090】

【化39】



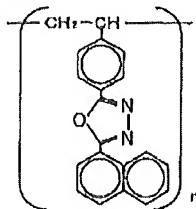
【0091】

【化40】



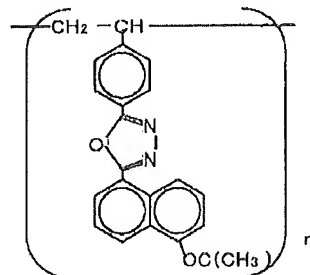
【0092】

【化41】



30 【0093】

【化42】

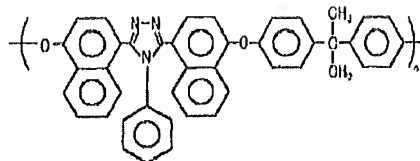


40

【0094】【化39】乃至【化42】に示すようなオキサジアゾール系高分子化合物、

【0095】

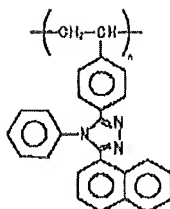
【化43】



50

【0096】

【化44】



【0097】【化43】、【化44】で示すようなトリアゾール系高分子化合物、などを挙げることができる。

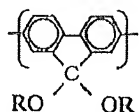
【0098】また、電子輸送層60は、陰極層70から注入される電子を輸送するための層であり、電子輸送剤を含む。電子輸送剤は、電子輸送性高分子で構成され、さらに電子輸送性低分子を含む構成が可能である。

【0099】ここで、電子輸送性低分子の例として、【化31】に示すPBD、【化33】に示すAlq3、【化34】に示すTAZ、【化35】に示すDPVBi、【化36】に示すBND、【化37】に示すDTVBi、【化38】に示すBBDなどを挙げることができる。

【0100】また、電子輸送性高分子の例として、【化39】乃至【化42】で示されるようなオキサジアゾール系高分子化合物、【化43】、【化44】で示されるようなトリアゾール系高分子化合物、

【0101】

【化45】



【0102】（一般式【化45】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。）

一般式【化45】を繰り返し単位に有するポリフルオレン化合物、などが挙げられる。

【0103】発光効率のさらなる向上や構造の簡素化のため、図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造に変更を加えたものとして、図2乃至図5に示す素子構造が可能である。

【0104】図2で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の第1の実施形態を示す。図1の電子ブロック層30と正孔ブロック層50とが省略されているが、図2において、正孔輸送層20に電子ブロック効果を、電子輸送層60に正孔ブロック効果をそれぞれ持たせて、発光効率を維持させることができる。

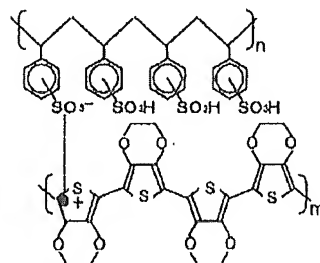
【0105】図3で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造において、電子ブロック層30と正孔ブロック層50とを省略し、陽極層10と正孔輸送層20との間に正孔注入性物質で

構成される正孔注入層21を追加したものである。

【0106】正孔注入性物質としては、たとえば、【化8】に示すカップフタロシアンなどの金属フタロシアンや、

【0107】

【化46】



【0108】【化46】で示される、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンサルフォネート（以下PEDT/PSSともいう。）、などが挙げられる。

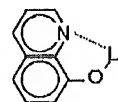
【0109】図4で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造から、電子ブロック層30を省略したものである。

【0110】図5で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造から、電子ブロック層30と正孔ブロック層50とを省略し、電子輸送層60と陰極層70との間に電子注入性物質で構成される電子注入層61を追加したものである。

【0111】電子注入性物質としては、たとえば、フッ化リチウム、酸化リチウム、

【0112】

【化47】



【0113】【化47】で示される8-ヒドロキシキノリナートリチウム（以下LiQともいう。）、などが挙げられる。

【0114】次に、図2を本発明の第1の実施形態として、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を説明する。

【0115】まず、基板（図示せず）となる透明絶縁性支持体、例えばガラス基板上に陽極層10を蒸着法またはスパッタ法にて形成する。

【0116】次に、正孔輸送性高分子または正孔輸送性低分子を溶媒に溶解または分散した第1の溶液を作成する。ここで、第1の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。そして、第1の溶液を用いた湿式法によって、陽極層10上に正孔輸送層20を形成する。

【0117】さらに、発光層40のドーパ剤41とホス

ト剤42とを溶媒に溶解または分散した第2の溶液を作成する。ここで、第2の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。そして、その第2の溶液を用いた湿式法によって、上記正孔輸送層20上に発光層40を形成する。

【0118】さらに、電子輸送性高分子または電子輸送性低分子を溶媒に溶解または分散した第3の溶液を作成する。ここで、第3の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。その第3の溶液を用いた湿式法によって、発光層40上に電子輸送層60を形成する。

【0119】また、第2の溶液に用いた溶媒の溶解度パラメータは、発光層40の成膜温度において、正孔輸送層20に含まれる物質（正孔輸送性高分子または正孔輸送性低分子から成る正孔輸送性物質など）に対して可溶範囲外を示す値を有する。このような溶媒を用いた、湿式法による発光層40の形成において、下層の正孔輸送層20に含まれる有機物を溶解することがない。

【0120】ここで、正孔輸送層20に含まれる正孔輸送性物質の溶解度パラメータ範囲が室温において8.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上10.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下であると、第2の溶液に用いる溶媒を選択し易くなる。

【0121】一方、【化1】を繰り返し単位として有する重合体は、【化1】中のRや分子量を選択することによりその溶解度パラメータ範囲を調整することができる。このようにして、正孔輸送性物質たる、【化1】を繰り返し単位として有する重合体の室温における溶解度パラメータを8.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上10.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下の範囲にあるようにしたとき、第2の溶液に用いる溶媒として、この溶解度パラメータの範囲外、即ち、7.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上8.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>未満、または、10.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>より大きく13.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下にある溶媒を用いると、正孔輸送層20に含まれる上記【化1】を繰り返し単位に有するポリカルバゾール化合物を溶解することなく発光層40を形成することができる。なお、上記数値範囲において、7.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下または13.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上の溶解度パラメータを有する溶媒はほとんど存在しない。

【0122】上記第2の溶液に用いる溶媒の例として、n-ペンタン（室温における溶解度パラメータ、以下同じ：7.05 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、ヘキサン（7.30 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、ヘプタン（7.45 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、n-オクタン（7.54 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、n-ノナン（7.64 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、n-デカン（7.74 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、1-デセン（7.85 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、メチルシクロヘキサン（8.13 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、シクロヘキサン（8.20 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、1-クロロプロパン（8.30 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、テトラクロロメタン（8.60 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、エチルベンゼン（8.70 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、m-キシレン（8.80 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、α-プロモナフタリン（10.60 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、ニトロエタン（11.10 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、アセトニトリル（11.80 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）、ニトロメタン（12.70 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）などが挙げられる。もちろん、第2の溶液の用いることができる溶媒は、室温における溶解度パラメータが、7.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上8.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>未満、または、10.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>より大きく、且つ13.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下の範囲に属する溶媒であれば良く、上記に例示した溶媒に限定されるものでない。

【0123】また、第3の溶液に用いる溶媒の溶解度パラメータは、電子輸送層60の成膜温度において、発光層40に含まれる物質（ドーパ剤41、ホスト剤42及びバインダ高分子など）に対して可溶範囲外を示す値を有する。このような溶媒を用いた、湿式法による電子輸送層60の形成において、下層の発光層40に含まれる有機物を溶解することがない。

【0124】この時、上記の第1乃至第3の溶液に用いる溶媒は自然乾燥によって蒸発することにより、正孔輸送層20と発光層40と電子輸送層60とが形成される。この場合、加熱、紫外線の照射による重合、硬化等の処理を行う必要がなく、従って、製造工程が簡単であり生産効率を向上させることができる。

【0125】本発明で使用される湿式法には、たとえばキャスト法、ブレードコート法、浸漬塗工法、スピンコート法、スプレーコート法、ロール塗工法、インクジェット塗工法などの通常の塗工法が含まれる。

【0126】最後に、電子輸送層60上に、蒸着法などを用いて陰極層70を形成し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0127】なお、溶解度パラメータSPは、モル蒸発熱ΔH、モル体積Vの液体の絶対温度Tにおいて、

$$SP = \{ (\Delta H - RT) / V \}^{1/2}$$

で定義される。ただし、上記式中、SPは溶解度パラメータ（単位：(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>）であり、ΔHはモル蒸発熱（単位：cal/mol）であり、Rは気体定数（単位：cal/(mol・K)）であり、Tは絶対温度（単位：K）であり、Vはモル体積（単位：cm<sup>3</sup>/mol）である。

【0128】また、図3は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の第2の実施形態であり、上記図2で示される素子構造の製造工程中、正孔輸送層20の形成前に、陽極層10上にPEDTなどの正孔注入性物質を湿式法により成膜して正孔注入層21を形成した後に、

該正孔注入層21上に上記図2と同様に、正孔輸送層20、発光層40、電子輸送層60及び陰極層70を順次形成する製造工程を経て得られる。

【0129】また、図4は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の第3の実施形態であり、上記図2で示される素子構造の製造工程中、電子輸送層60の形成前に、発光層40上に、BCPなどの正孔ブロック性物質を蒸着法により成膜して正孔ブロック層50を形成した後に、該正孔ブロック層50上に、上記図2と同様に電子輸送層60と陰極層70とを順次形成する製造工程を経て得られる。

【0130】また、図5は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の第4の実施形態であり、上記図2で示される素子構造の製造工程中、陰極層70の形成前に、電子輸送層60上に、フッ化リチウムなどの電子注入性物質を蒸着法により成膜して電子注入層61を形成した後に、該電子注入層61上に、上記図2と同様に陰極層70を形成する製造工程を経て得られる。

【0131】

【実施例】【実施例1】【化9】で示され、ゲルパーエイションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均量（以下分子量と言う。）60,000の重合体6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解して、溶液1を作成した。酸素プラズマ処理を行なったITO基板上（市販ITO、旭硝子社製：20Ω/□以下）に溶液1を回転数1000rpm、1秒間でスピコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を得た。

【0132】正孔輸送層上に真空蒸着装置により真空度 $10^{-3}$ Paで発光層として【化13】で示すOXD-1と【化15】で示すIr(ppp)<sub>3</sub>とを、Ir(ppp

\*)<sub>3</sub>が6.5重量%になるように、OXD-1の蒸着速度として1nm/secで共蒸着し20nmの膜厚に成膜し、電子輸送層としてAlq3を蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚に成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成して、図2に示す素子を作成した。

【0133】この時、4V（駆動電圧、以下同じ）、1mA/cm<sup>2</sup>（電流密度、以下同じ）で500cd/m<sup>2</sup>（輝度、以下同じ）の緑色の発光を得た。

【0134】【比較例1】【化9】の代わりに【化4】に示す分子量1,100,000のPVKを使用した以外は、【実施例1】と同様に図2に示す素子を作成した。この時、7V、1mA/cm<sup>2</sup>で500cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

【0135】【比較例2】【化9】の代わりに【化3】に示すNPDを使用し蒸着で膜形成した以外は、【実施例1】と同様に図2に示す素子を作成した。この時の蒸着条件は真空度 $10^{-3}$ Paで蒸着速度1nm/secで行った。この時、5V、1mA/cm<sup>2</sup>で400cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

【0136】【実施例2～9】及び【比較例3、4】【化9】の代わりに、【化1】中のRに下記【表1】に示す置換基を用いた【化1】を繰り返し単位として有する重合体を使用した以外は、【実施例1】及び【比較例1】、【比較例2】と同様に図2に示す素子を作成した。この時の分子量はすべて60,000としたところ、下記【表1】に示す発光効率の発光を得た。

【0137】

【表1】

実施例	R	1mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
2	CH <sub>3</sub>	4.0	500
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.0	500
4	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	500
5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4.2	500
6	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	450
7	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4.2	450
8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	4.0	500
9	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	4.1	520
比較例3	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	4.4	400
比較例4	OC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	4.4	400

【0138】【実施例5】と【比較例3】とを、【実施例6】と【比較例4】とを比較すると、Rとして置換される置換基中の炭素原子数が大きくなると電圧が上昇して、輝度が低下する。このことより、Rに用いる炭化水素基の炭素数は10以下が望ましいことがわかる。

【0139】【実施例10】ITO基板と正孔輸送層との間に正孔注入層として、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン(PEDT)を回転数4000rpm、10秒間でスピコートにより50nmの膜厚で成膜した以外は【実施例1】と同様にして図3に示す素子を作

成した。この時、3.8V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

【0140】【実施例11】ITO基板と正孔輸送層との間に正孔注入層として、【化8】で示すカップファタロシアニンを真空度 $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.1nm/secで2nmの膜厚で真空蒸着により成膜した以外は【実施例1】と同様に図3に示す素子を作成した。この時、3.8V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

【0141】【実施例12～23】【実施例1】で発光

層ドープ剤の1r(ppy)<sub>3</sub>に替え下記〔表2〕に示す化合物を使用した以外は〔実施例1〕と同様に図2に示す素子を作成したところ、〔表2〕に示す発光効率の＊

＊発光が得られた。  
〔0142〕  
〔表2〕

実施例	化合物	1mA/cm <sup>2</sup> での性能		発光ピーク波長 (nm)
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	
12	〔化16〕	4.1	450	545
13	〔化17〕	4.1	290	563
14	〔化18〕	4.2	550	525
15	〔化19〕	3.9	360	555
16	〔化20〕	3.9	50	608
17	〔化21〕	4.0	510	516
18	〔化23〕	4.1	450	545
19	〔化24〕	4.1	280	563
20	〔化25〕	3.9	540	525
21	〔化26〕	4.1	360	555
22	〔化27〕	4.0	40	608
23	〔化28〕	3.8	15	647

〔0143〕〔実施例24〕発光層ホスト剤のOXD-1に替え〔化6〕に示すCBPを使用した以外は〔実施例1〕と同様に図2に示す素子を作成した。この時、4V、1mA/cm<sup>2</sup>で400cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

〔0144〕〔実施例25〕電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>に替えOXD-1を使用した以外は〔実施例1〕と同様に図2に示す素子を作成した。この時、4.5V、1mA/cm<sup>2</sup>で500cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

〔0145〕〔実施例26〕発光層と電子輸送層との間に正孔ブロック層として、〔化32〕に示すBCPを6nmの膜厚で真空蒸着により成膜した以外は〔実施例24〕と同様に図4に示す素子を作成した。この正孔ブロック層の蒸着条件は真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度0.1nm/secであった。この時、4V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

〔0146〕〔実施例27〕電子輸送層と陰極との間に電子注入層として、フッ化リチウムを5nmの膜厚で真空蒸着により成膜し、陰極をアルミニウムに替えた以外は〔実施例1〕と同様に図5に示す素子を作成した。この電子注入層の蒸着条件は真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度0.1nm/secであった。

〔0147〕この時、4V、1mA/cm<sup>2</sup>で500cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

〔0148〕〔実施例28〕〔化9〕で示され、分子量60,000の重合体6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解して溶液1を作成した。

〔0149〕OXD-1として2.5mgと1r(ppy)<sub>3</sub>として0.17mgとバインダ高分子として分

子量115,000のポリビニルピフェニル2.5mgとm-キシレン1mlに溶解して、溶液2を作成した。

〔0150〕酸素プラズマ処理を行なったITO基板上（市販ITO、旭硝子社製：20Ω/□以下）に溶液1を回転数1000rpm、1秒間でスピコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を得た。

〔0151〕さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpm、1秒間でスピコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

〔0152〕真空蒸着装置により電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚に成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成して図2に示す素子を作成した。

〔0153〕この時、6V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

〔0154〕〔実施例29〕溶液2のOXD-1をCBPに変更した以外は〔実施例28〕と同様に図2に示す素子を作成した。この時、6V、1mA/cm<sup>2</sup>で400cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

〔0155〕〔実施例30～41〕溶液2の1r(ppy)<sub>3</sub>に替え下記〔表3〕に示す化合物を使用した以外は〔実施例28〕と同様に図2に示す素子を作成したところ、〔表3〕に示す発光効率の発光が得られた。

〔0156〕  
〔表3〕

実施例	化合物	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能		発光ピーク波長 (nm)
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	
30	[化16]	6.1	450	545
31	[化17]	6.1	290	563
32	[化18]	6.2	550	525
33	[化19]	5.9	360	555
34	[化20]	5.9	50	608
35	[化21]	6.0	510	510
36	[化23]	6.1	450	545
37	[化24]	6.1	280	563
38	[化25]	5.9	540	525
39	[化26]	6.1	360	555
40	[化27]	6.0	40	608
41	[化28]	5.8	15	647

【0157】【実施例42】【化40】で示され、分子量20,000の重合体として5mgとIr(ppy)<sub>3</sub>として0.17mgとをm-キシレン1mlに溶解して溶液2を作成した以外は【実施例28】と同様に図2に示す素子を作成した。この時、5V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

【0158】【実施例43】【化42】で示され、分子量20,000の重合体5mgとIr(ppy)<sub>3</sub>として0.17mgとをm-キシレン1mlに溶解して溶液2を作成した以外は【実施例28】と同様に図2に示す\*

\*素子を作成した。この時、5V、1mA/cm<sup>2</sup>で480cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

【0159】【実施例44~48】【化9】の替わりに、【化1】中のRとして下記【表4】に示す置換基を用いた重合体を使用した以外は、【実施例28】と同様に図2に示す素子を作成した。この時、上記重合体の分子量はすべて60,000とした。この時、【表4】に示す発光効率の発光が得られた。

【0160】

【表4】

実施例	R	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
44	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	500
45	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4.2	500
46	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4.2	450
47	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	4.0	500
48	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	4.1	520

【0161】【実施例49】【化9】で示され、分子量60,000の重合体として6mgを1mlの1,2ジクロロエタンに溶解して、溶液1を作成した。

【0162】OXD-1として2.5mgとIr(ppy)<sub>3</sub>として0.17mgとバインダ高分子として分子量115,000のポリビニルピフェニル2.5mgとをm-キシレン1mlに溶解して、溶液2を作成した。

【0163】PBDとして2.5mgとバインダ高分子として分子量10,000のポリスチレン2.5mlとをシクロヘキサン1mlに溶解して、溶液3を作成した。酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1を回転数1000rpm、1秒間でスピンコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を得た。

【0164】正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpm、1秒間でスピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0165】さらに、発光層上に溶液3を回転数1000rpm、1秒間でスピンコートする事により50nmの膜厚の電子輸送層を得た。

【0166】最後に真空蒸着装置により、真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度1nm/secで、リチウムが1%となるようにアルミニウムとリチウムを共蒸着して陰極を形

成し、図2に示す素子を作成した。

【0167】この時、7V、1mA/cm<sup>2</sup>で450cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

【0168】【実施例50】【化9】で示され、分子量60,000の重合体6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解して、溶液1を作成した。酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に、溶液1を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を得た。

【0169】正孔輸送層上に、真空蒸着装置により真空度10<sup>-3</sup>Paで、【化35】に示すDPVBiと【化29】に示すクマリン6とを、クマリン6が1重量%になるようにDPVBiの蒸着速度1nm/secで共蒸着して20nmの膜厚の発光層を成膜し、Alq3により50nmの膜厚の電子輸送層を成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成して、図2に示す素子を作成した。

【0170】この時、5V、1mA/cm<sup>2</sup>で130cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を得た。

【0171】【実施例51】クマリン6の替わりに【化30】に示すDCM2を使用した以外は、【実施例5

0]と同様に図2に示す素子を作成した。この時、5 V、10 mA/cm<sup>2</sup>で50 cd/m<sup>2</sup>の赤色の発光が得られた。

【0172】[実施例52][化9]の替わりに【化10】において分子量60,000を有する重合体を使用した以外は、【実施例1】と同様に図2に示す素子を作成した。この時、3.8 V、1 mA/cm<sup>2</sup>で480 cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。

【0173】[実施例53][化1]中のRを直鎖のアルキル基(—C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)とした時の溶解範囲を溶解度パラメータで表すべく測定を行った。測定方法は、下記に【実験1】として示す方法により、所定の膜厚を有する薄膜を基板上に積層したテストピースを作成し、所定の溶解度パラメータを有する溶媒に対する溶解範囲を測定することによって行った。

【0174】[実験1]有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層などの薄膜層の材料となる重合体6 mgを、トリクロロメタン1 mlに溶解して溶液を作成する。酸素プラズマ処理を施した市販のITO基板(旭硝子社製:20 Ω/□)上に、この溶液を、回転数1500 rpm、1秒間でスピンコートして、50 nmの薄膜付の基板を作成し、テストピースとする。

【0175】

【表5】

溶媒名	溶解度 パラメータ
n-ペンタン	7.05
ヘキサン	7.30
ヘプタン	7.45
n-オクタン	7.54
n-ノナン	7.64
n-デカン	7.74
1-デセン	7.85
メチルシクロヘキサン	8.13
シクロヘキサン	8.20
1-クロロプロパン	8.30
テトラクロロメタン	8.60
エチルベンゼン	8.70
m-キシレン	8.80
トルエン	8.90
トリクロロメタン	9.10
ベンゼン	9.20
トリクロロエチレン	9.30
クロロベンゼン	9.60
1,2-ジクロロエタン	9.70
ブロモベンゼン	9.90
o-ジクロロベンゼン	10.00
α-ブロモナフタリン	10.60
ニトロエタン	11.10
アセトニトリル	11.80
ニトロメタン	12.70

【0176】[表5]に示す溶解度パラメータを有する溶媒を、これら溶解度パラメータ値の昇順に用意し、図6(a)及び図6(b)に示すように、それらの溶媒1で満たされたビーカー2にテストピース3をそれぞれ10秒間浸漬させ、その後、図6(c)に示すように、テス

トピース3を取り出して薄膜が溶解したか否かを目視で確認する。

【0177】薄膜が溶解する溶媒の溶解度パラメータのうち、最小値と最大値とをテストピースの溶解範囲と定義する。

【0178】この時使用した重合体は、分子量100,000とした。溶解範囲の結果を下記【表6】に示す。

【0179】

【表6】

n	溶解範囲	
	上限	下限
0	9.1	8.9
1	9.2	9.1
2	9.3	9.1
3	9.3	9.1
4	9.6	9.1
5	9.6	9.1
6	9.6	9.1
7	9.6	9.1
8	9.9	9.1
9	9.9	9.1
10	10.0	9.1
11	10.6	9.1
12	10.6	9.1

【0180】[表6]により、Rとして示されるアルキル基の長さで溶解範囲が調整できる事が判る。

【0181】この時、溶解範囲を8.9~10.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>に調整すると、上層成膜時の溶媒を選択し易くなる。

【0182】ここで、【化1】のRを直鎖のアルキル(—C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)とし、分子量100,000とした重合体として6 mgを1 mlのトリクロロメタンで溶解して溶液1を作成した。

【0183】OXD-1として2.5 mgとIrr(pp y)として0.17 mgとバインダ高分子として分子量100,000のポリビニルピフェニル2.5 mgとをm-キシレン1 mlに溶解して、溶液2を作成した。

【0184】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20 Ω/□以下)に溶液1を回転数1500 rpmで1秒間スピンコートする事により50 nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0185】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000 rpmで1秒間スピンコートする事により20 nmの膜厚の発光層を得た。

【0186】真空蒸着装置により電子輸送層としてAlq3を真空度10<sup>-3</sup> Pa、蒸着速度1 nm/secで50 nmの膜厚で成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1 nm/secで共蒸着して陰極を形成した。このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記【表7】に示す発光効率の発光が得られた。

【0187】

【表7】

n	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
0	3.8	480
1	3.8	480
2	3.8	480
3	3.9	490
4	3.9	500
5	3.9	500
6	4.0	500
7	4.0	510
8	4.1	510
9	4.2	510
10	4.3	520
11	4.4	520
12	4.5	510

【0188】これにより、【化1】中にRとして示される置換基がアルキル基であるとき、このアルキル基を選択することにより、【化1】を繰り返し単位に有する重合体の溶解範囲を調整でき、上層成膜に用いる溶媒を選択し易くなる。

【0189】【実施例54】溶液2の溶媒にトリクロロメタンを使用した以外は、【実施例53】と同様に図2に示す素子を作成した。

【0190】この時、全ての素子で上層成膜時に下層が溶解してしまう為、素子は作成できなかった。

【0191】【実施例55】溶液2の溶媒にαプロモナフタレンを使用した以外は、【実施例53】と同様に図2に示す素子を作成したところ、下記【表8】に示す発光効率の発光が得られた。

【0192】

【表8】

n	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
0	3.8	470
1	3.8	480
2	3.8	480
3	3.9	490
4	3.9	500
5	3.9	500
6	4.0	500
7	4.0	510
8	4.1	510
9	4.2	510
10	4.2	510
11	素子作成不能	
12		

【0193】n=11~12では、上層成膜時に下層が溶解してしまう為、素子は作成できなかった。

【0194】【実施例56】【化1】のRを直鎖の-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>とした時、種々の分子量での溶解範囲を溶解度パラメータで表すべく測定を行った。測定方法は、【実施例53】中の【実験1】と同様に行ったところ、下記【表9】に示す結果が得られた。

【0195】

【表9】

分子量	溶解範囲	
	上限	下限
10,000	11.10	8.70
60,000	10.60	8.90
100,000	9.90	9.10
500,000	9.70	9.10
1,000,000	9.70	9.30

【0196】【表9】より分子量で溶解範囲が調整できる事が判る。

【0197】この時、溶解範囲を8.9~10.0

10 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> に調整すると、上層成膜時の溶媒を選択し易くなる。

【0198】ここで、【化1】中のRを直鎖の-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>としたときの各分子量での重合体として6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解して、溶液1を作成した。

【0199】OXD-1として2.5mgと1r(ppy)として0.17mgとバインダ高分子として分子量115,000のポリビニルピフェニル2.5mgとをエチルベンゼン1mlに溶解して、溶液2を作成した。

【0200】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0201】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0202】真空蒸着装置によりAlq3を真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚の電子輸送層として成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成した。このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記【表10】に示す発光効率の発光が得られた。

【0203】

【表10】

分子量	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
10,000	素子作成不能	
60,000	4.2	500
100,000	4.1	510
500,000	4.1	510
1,000,000	4.0	510

【0204】分子量10,000では、上層成膜時に下層が溶解してしまう為、素子は作成できなかった。

【0205】【実施例53】乃至【実施例56】までの結果より、【化1】中にRとして示される置換基がアルキル基であるとき、【化1】を繰り返し単位に有する重合体の分子量を選択することにより、この溶解範囲を調整でき、上層成膜に用いる溶媒を選択し易くなる。

50 【0206】【実施例57】【化1】中のRを直鎖の-

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>とし、分子量を100,000とした重合体として6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解して、溶液1を作成した。

【0207】この重合体の溶解範囲は室温において9,1~9.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であった。

【0208】PBDとして2.5mgと【化21】で示されるイリジウム錯体化合物として0.17mgとバインダ高分子としてポリスチレン(分子量10,000)2.5mgを下記【表11】に示す溶媒1mlにそれぞれ溶解して、溶液2を作成した。

【0209】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事に\*

より50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0210】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0211】真空蒸着装置によりAlq3を真空度10<sup>-3</sup>Paで蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚で電子輸送層として成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成した。このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記【表11】に示す発光効率の発光が得られた。

【0212】

【表11】

溶媒名	溶解度 パラメータ	1mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧(V)	輝度(ed/mt)
1-デセン	7.85	4.5	480
メチルシクロヘキサン	8.13	4.1	510
シクロヘキサン	8.20	4.1	510
1-クロロプロパン	8.30	4.1	510
テトラクロロメタン	8.60	4.1	510
エチルベンゼン	8.70	4.1	510
m-キシレン	8.80	4.1	510
トルエン	8.90	4.1	510
トリクロロメタン	9.10	素子作成不能	
ブロモベンゼン	9.90		
o-ジクロロベンゼン	10.00	4.1	510
α-ブロモナフタリン	10.60	4.2	490
ニトロエタン	11.10	5.0	480
アセトニトリル	11.80	5.0	480

【0213】溶媒を変更しても、下層の不溶範囲の溶媒を使用すれば、1mA/cm<sup>2</sup>において輝度のばらつきは10%以内である。

【0214】【実施例58】【化1】中のRとして下記【表12】に示す置換基を用いて、該【化1】を繰り返し単位に有する、分子量100,000の重合体それぞれの溶解範囲を、【実験1】に示す測定方法で測定したところ、下記【表12】に示す結果が得られた。

【0215】下記【表12】に示す溶解範囲より、【化1】中にRとして示す置換基がアルコキシ基またはアリール基の場合も、その置換基を選択して【化1】を繰り返し単位に有する重合体の溶解範囲を調整できる。したがって、上層たる発光層の成膜時に用いる溶媒に不溶になるような溶解度パラメータを有するように、【化1】中にRとして示される置換基を選択し、発光層に用いる溶媒を選択し易くできる。

【0216】ここで、【化1】中のRとして下記【表12】に示す置換基を用い該【化1】を繰り返し単位に有する重合体として6mgを1mlのトリクロロメタン(RがCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>のときのみニトロエタン)で溶解して、溶液1を作成した。

【0217】OXD-1として2.5mgと1r(pp y)として0.17mgとバインダ高分子として分子量100,000のポリビニルピフェニル2.5mgをo-ジクロロベンゼン1mlに溶解して、溶液2を作成

した。

【0218】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1を回転数1500rpmで1秒間スピンコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0219】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0220】真空蒸着装置により、真空度10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度1nm/secでAlq3を蒸着して50nmの膜厚の電子輸送層を形成し、最後にアルミニウムとリチウムとを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成した。

【0221】このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記【表12】に示す発光効率の発光が得られた。

【0222】

【表12】

R	溶解範囲		1mA/cm <sup>2</sup> での性能	
	上限	下限	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.6	9.2	4.4	430
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9.9	9.1	4.5	450
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10.0	9.1	素子作成不能	
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.7	9.2	4.5	400
OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.7	9.1	4.6	420
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.7	9.1	4.5	410
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	10.0	9.1	素子作成不能	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	11.8	10.6	4.6	400
COOH	9.9	8.8	4.7	390

【0223】表12により、【化1】中にRとして示される置換基が、アルコキシル基やアリール基であるときも、アルキル基の場合と同様に、【化1】を繰り返し単位に有する重合体を用いて構成される正孔輸送層と発光層とが湿式法により積層でき、そのような構造の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光が得られる。

【0224】このような正孔輸送層と発光層との積層は、アルキル基の場合と同様に、【化1】中にRとして示される置換基にアルコキシル基やアリール基を用い、該【化1】を繰り返し単位に有する重合体の分子量を選択して、その重合体の溶解範囲を調整することによっても形成できる。

【0225】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に用いる正孔輸送性高分子は、カルバゾリル基を主鎖に持つ導電性高分子であるため、高い正孔移動度を有する\*

＊と共に高いイオン化ポテンシャルを維持できる。このため、正孔輸送層から発光層へ正孔が確実に移動できる。したがって、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、比較的低電圧の駆動により高輝度の発光が得られるので発光効率を向上できる。

【0226】また、本発明に用いる正孔輸送性高分子は、分子構造中の置換基や高分子の分子量を選択して溶解範囲を調整できるので、隣接層たる発光層の成膜に用いる溶媒を選択し易くなり、素子構造の作成が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造

【図2】本発明の素子構造の第1の実施形態

【図3】本発明の素子構造の第2の実施形態

【図4】本発明の素子構造の第3の実施形態

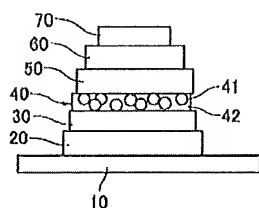
【図5】本発明の素子構造の第4の実施形態

【図6】(a)～(c)溶解度パラメータ表示によるサンプルピースの溶解範囲の測定手順

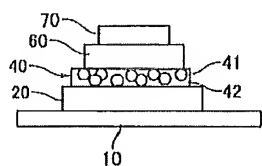
【符号の説明】

- 10 陽極層
- 20 正孔輸送層
- 40 発光層
- 41 ドープ剤
- 70 陰極層

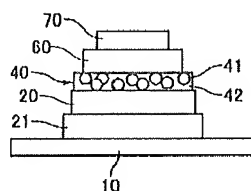
【図1】



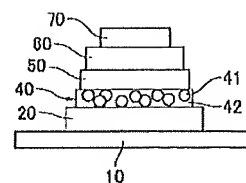
【図2】



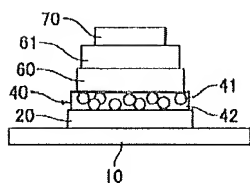
【図3】



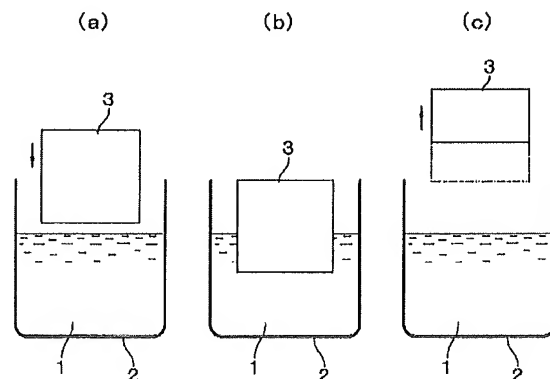
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11  
AB18 CA01 CB01 DA01 DB03  
EB00